

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-027712

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

---

(51)Int.Cl.

F02M 25/00  
B01D 53/50  
B01D 53/81  
F01N 3/02  
F01N 3/08  
F01N 3/28

---

(21)Application number : 11-150375

(71)Applicant : DAIMLERCHRYSLER AG

(22)Date of filing : 21.04.1999

(72)Inventor : FLEISCHER HOLGER

HIRSCH EBERHARD

THIEMANN KARL-HEINZ

---

(30)Priority

Priority number : 98 19818536    Priority date : 24.04.1998    Priority country : DE

---

(54) NEUTRALIZING METHOD OF SO<sub>2</sub> OR SO<sub>3</sub> IN EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a neutralizing method of SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub> in exhaust gas, which enables desulfurization of exhaust gas of an internal combustion engine with certainty.

SOLUTION: In order to neutralize SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub> in exhaust gas of an automobile which is operated by fuel, at least one kind of additive is added to the fuel, which contains one or plural kinds of metal compounds present as solid in the exhaust gas, forming stable sulfate in burning of the fuel, and soluble in fuel. The additive containing at least one kind of metal compound composed of groups of inorganic compounds and organic metal compounds is adapted for burning the fuel under an oxidizing atmosphere.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3154105

[Date of registration] 02.02.2001

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the approach of neutralizing SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub> in the exhaust gas of the internal combustion engine of an automobile made to operate with a fuel. In what adds to a fuel at least one additive which exists in a solid form in exhaust gas, and contains one or more metallic compounds which can form a stable sulfate in the case of combustion of a fuel, and can dissolve in a fuel How to neutralize SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub> in exhaust gas which uses the additive containing one or more metallic compounds which consist of the group which consists of an inorganic compound and an organometallic compound, and is characterized by burning a fuel in an oxidizing atmosphere.

[Claim 2] The approach according to claim 1 characterized by metallic compounds being the salts of inorganic or an organic acid.

[Claim 3] The approach according to claim 1 or 2 characterized by using inorganic or an organic metal complexing object as metallic compounds.

[Claim 4] The approach of one publication of claim 1-3 characterized by using metallic compounds with a divalent metal.

[Claim 5] The approach according to claim 4 characterized by choosing the metal contained in metallic compounds from the group which consists of Ba, Mg, calcium, Sr, Mo, Cd, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, and Zn.

[Claim 6] The approach of one publication of claim 1-5 characterized by catching the sulfate to produce in a particle filter.

[Claim 7] The approach according to claim 6 characterized by using a particle filter in the form of a filter cartridge.

[Claim 8] The approach according to claim 7 or 8 characterized by preparing a particle filter in the exhaust air system of an automobile.

[Claim 9] The approach according to claim 9 characterized by preparing a particle filter in the last silencer.

[Claim 10] The approach of one publication of claim 1-9 characterized by using it for the gasoline engine and Diesel engine of a passenger car with an NO<sub>x</sub> storage catalyst, and a commercial car.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of neutralizing SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub> in the exhaust gas of the internal combustion engine of an automobile made to operate with a fuel which adds to a fuel at least one additive which exists in a solid form in exhaust gas, and contains one or more metallic compounds which can form a stable sulfate in the case of combustion of a fuel, and can dissolve in a fuel.

[0002] An internal combustion engine's exhaust gas always contains sulfur in the form of SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub>. Thereby, the exhaust gas of the sulfuric acid which is not desirable may be formed. Furthermore, these sulfur compounds act detrimentally in the case of the exhaust gas purification by the catalyst of a gasoline engine and a Diesel engine. Therefore, removal of these sulfur oxides from exhaust gas is desirable.

[0003] It is regarded as the alternative plan in which it is possible for removal of the nitrogen oxides in an internal combustion engine especially a lean-mixture engine, and a gasoline engine, and a special problem arises in relation to the so-called NO<sub>x</sub> storage catalyst. That is, the NO<sub>x</sub> storage catalyst consists of the barium compound or strontium compound mixed by the aluminum oxide in most. However, from the mode of this catalyst and the storage ingredient for NO<sub>x</sub> used of operation, the problem accompanying the sulfur in exhaust gas is accepted. This is understood from the next consideration.

[0004] lambda value is the scale of a ratio with the amount of required air or oxygen theoretically because of the amount of the air introduced as everyone knows in an internal combustion engine's combustion space, or oxygen, and perfect combustion. an internal combustion engine -- lambda value -- the inside of the total amount of oxygen, and a cylinder -- an air-fuel -- a ratio with the amount of oxygen required for the perfect combustion of gaseous mixture is shown. The internal combustion engine which has exhaust gas purified by the three way component catalyst is lambda value of 1, and when using an NO<sub>x</sub> storage catalyst, must be larger than 1 or must be made to operate with lambda value equal to 1, in order to enable optimal exhaust gas purification. However, two reactions compete mutually in an NO<sub>x</sub> storage catalyst, large large air / fuel ratio, i.e., an oxidizing atmosphere, (lambda >= 1).

1. Nitrogen oxides NO<sub>x</sub> react with a barium carbonate at a desired absorption reaction, and become a barium nitrate.

$\text{BaCO}_3 + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2$  (lambda >= 1)

2. Sulfur reacts with a barium carbonate as a sulfur trioxide, and becomes a barium sulfate.

$\text{BaCO}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CO}_2$  (lambda >= 1)

Thereby, the absorption potential of nitrogen oxides is lost and a catalyst loses an operation.

[0005] However, if a sulfur trioxide exists in exhaust gas, the reaction which becomes a very stable barium sulfate will advance advantageously. Although only a sulfur dioxide arises from a fuel and an oil first in the case of sulphuric combustion, with required air/fuel ratio (lambda >= 1), a sulfur dioxide

oxidizes, it becomes a sulfur trioxide, and this reaction is controlled with an internal combustion engine's temperature rise here. However, the observation in the Diesel engine of the gasoline engine of a passenger car, a passenger car, and a commercial car showed that formation of a sulfate was not controlled in practice. This is the signs of a sulfur trioxide being enough formed also at comparatively high temperature. Since main sulphuric amounts originate in a fuel (quality is embraced and it is 5-700 ppm), thereby, the life of an NO<sub>x</sub> storage catalyst is limited.

[0006]

[Description of the Prior Art] It is well-known in the case of the combustion in a thermal power station and a contaminant combustion facility to supply a sulfur cementing material like carbonic acid alkali and a carbonic acid alkaline earth, and an oxidation alkaline earth (the patent No. 3306795 specification of the Federal Republic of Germany, the patent application public presentation No. 3234315 specification, the patent No. 3840212 specification). Furthermore, in order to decrease emission of a sulfur dioxide and a sulfur trioxide, it is also well-known to supply the metal salt of an organic acid in the case of such combustion (JP,50-117805,A and JP,54-81536,A). However, these means are not diverted to an internal combustion engine.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the approach of the class raised to the beginning which enables positive desulfurization of an internal combustion engine's exhaust gas.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, according to this invention, the additive containing one or more metallic compounds which consist of the group which consists of an inorganic compound and an organometallic compound is used, and a fuel is burned in an oxidizing atmosphere.

[0009] According to this invention, a sulfur dioxide and a sulfur trioxide are combined in the form of the stable sulfate produced in the case of combustion, and these sulfates are discharged by the internal combustion engine with exhaust gas in the form of a solid particulate. In that case, a metal sulfate particle deposits in an exhaust air system, for example, a silencer, or blows off from an exhaust pipe. In this way, positive desulfurization of exhaust gas is performed. It is prevented that an NO<sub>x</sub> storage catalyst loses an operation especially by that cause.

[0010] If possible, the metallic compounds which can dissolve in a fuel are the salt of inorganic, an organometallic compound, for example, inorganic, or an organic acid and inorganic, or an organic metal acid compound.

[0011] The conditions in which a stable sulfate is formed are especially fulfilled by the compound of a divalent metal like Mg, calcium, Sr, Mo, Cd, and Pb, and bivalence transition metals like V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, and Zn. Generally a pyrolysis is carried out in the case of combustion of a fuel, a metallic oxide is formed in that case, these metallic oxides react with SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub> again, and these metallic compounds become a stable sulfate.

[0012] In development of the approach by this invention, the sulfate to produce is caught in a particle filter. The convertible particle filter of the form of a filter cartridge fits this easily especially. The particle filter or the filter cartridge incorporates [ an eclipse and there / easily for a particle filter / that it can reach / therefore / easily ] already or is exchangeable to the last silencer by the exhaust air system, for example, an automobile.

[0013] The additive by this invention is well suitable for using it for the gasoline engine or Diesel engine of a passenger car and a commercial car especially.

[0014] The example of this invention is explained below.

[0015]

[Example] A desirable additive is the salt or complex compound of barium. Barium reacts almost quantitatively, and it becomes a barium sulfate and is made for the existing sulfur to precipitate in the form of a barium-sulfate particle.

[0016] In an oxidizing quality ambient atmosphere ( $\lambda \geq 1$ ), the barium oxide is formed from the

barium compound which can dissolve into a fuel. The sulfur contained in a fuel at coincidence oxidizes, and it becomes a sulfur dioxide or a sulfur trioxide. The barium oxide serves as [ be / it / under / combustion / reaction ] a sulfur dioxide or a sulfur trioxide with a stable barium sulfate.

$\text{BaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{BaSO}_4$   $\text{BaO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$  [0017] A barium sulfate blows off from an internal combustion engine in the form of a particle, and reaches to exhaust gas. A barium sulfate deposits within an exhauster or blows off. If the particle filter is prepared in the exhaust air system, for example, the last silencer of an automobile, a barium sulfate can also be caught appropriately.

[0018] The reaction mentioned above is accepted by all the divalent metal that forms a stable sulfate. If possible, especially all the metals that can dissolve in a fuel, for example, a gasoline fuel, or diesel fuel fit neutralization of a sulfur dioxide or a sulfur trioxide in the form of organic metal complex salt by the form of inorganic or an organic metal complex compound. This is applied to Ba, Mg, calcium, Sr, Mo, Cd, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, and Zn in the form of the salt of inorganic or an organic acid.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-27712

(P 2000-27712A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000. 1. 25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
F 0 2 M 25/00		F 0 2 M 25/00	Z
B 0 1 D 53/50		F 0 1 N 3/02	3 0 1 H
53/81		3/08	Z A B A
F 0 1 N 3/02	3 0 1	3/28	3 0 1 C
3/08	Z A B	B 0 1 D 53/34	1 2 4 Z
審査請求 有	請求項の数 1 0	書面	(全 3 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-150375

(22) 出願日 平成11年4月21日 (1999. 4. 21)

(31) 優先権主張番号 19818536. 7

(32) 優先日 平成10年4月24日 (1998. 4. 24)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 599034309

ダイムラー・クライスラー・アクチエンゲゼル  
ンシャフト

DaimlerChrysler AG

ドイツ連邦共和国シュトゥットガルト・エ  
ツプレシユトラーク 225

(72) 発明者 ホルゲル・フライシエル

ドイツ連邦共和国バート・リーベンツェル  
・ヴァイル・デル・シュタツテル・シュト  
ラー 23

(74) 代理人 100062317

弁理士 中平 治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス中の SO<sub>2</sub> 又は SO<sub>3</sub> を中和する方法

(57) 【要約】

【目的】 内燃機関の排気ガスの確実な脱硫を可能にする、排気ガス中の SO<sub>2</sub> 又は SO<sub>3</sub> を中和する方法を提供する。

【構成】 燃料で作動せしめられる自動車の排気ガス中の SO<sub>2</sub> 又は SO<sub>3</sub> を中和する方法では、排気ガス中に固体の形で存在しかつ燃料の燃焼の際安定な硫酸塩を形成しかつ燃料中で溶解可能な 1 つ又は複数の金属化合物を含む少なくとも 1 つの添加剤を燃料に添加する。本発明によれば、無機化合物及び有機金属化合物から成る群から成る 1 つ又は複数の金属化合物を含む添加剤を使用し、酸化性雰囲気中で燃料の燃焼を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料で作動せしめられる自動車の内燃機関の排気ガス中の  $\text{SO}_2$  又は  $\text{SO}_3$  を中和する方法であって、排気ガス中に固体の形で存在しかつ燃料の燃焼の際安定な硫酸塩を形成しかつ燃料中で溶解可能な 1 つ又は複数の金属化合物を含む少なくとも 1 つの添加剤を燃料に添加するものにおいて、無機化合物及び有機金属化合物から成る群から成る 1 つ又は複数の金属化合物を含む添加剤を使用し、酸化性雰囲気中で燃料の燃焼を行うことを特徴とする、排気ガス中の  $\text{SO}_2$  又は  $\text{SO}_3$  を中和する方法。

【請求項 2】 金属化合物が無機又は有機酸の塩であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 金属化合物として無機又は有機金属錯化合物を使用することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 二価金属を持つ金属化合物を使用することを特徴とする、請求項 1～3 の 1 つに記載の方法。

【請求項 5】 金属化合物に含まれる金属を Ba, Mg, Ca, Sr, Mo, Cd, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 及び Zn から成る群から選ぶことを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 生じる硫酸塩を粒子フィルタ中で捕捉することを特徴とする、請求項 1～5 の 1 つに記載の方法。

【請求項 7】 粒子フィルタをフィルタカートリッジの形で使用することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

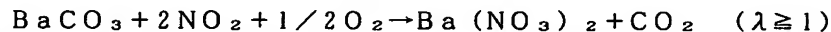
【請求項 8】 粒子フィルタを自動車の排気系に設けることを特徴とする、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 9】 粒子フィルタを最終消音器に設けることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 10】  $\text{NO}_x$  貯蔵触媒を持つ乗用車及び商用車両のガソリン機関及びディーゼル機関に使用することを特徴とする、請求項 1～9 の 1 つに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

\*



2. 硫黄は三酸化硫黄として炭酸バリウムと反応して硫酸バリウムになる。



それにより窒素酸化物の吸収ポテンシャルは失われ、触媒が作用を失う。

【0005】 しかし三酸化硫黄が排気ガス中に存在すると、非常に安定な硫酸バリウムになる反応が有利に進行する。硫黄の燃焼の際燃料及び油からまず二酸化硫黄のみが生じるが、ここで必要な空気/燃料比 ( $\lambda \geq 1$ ) では、二酸化硫黄が酸化されて三酸化硫黄になり、この反応は内燃機関の温度上昇と共に抑制される。しかし乗用車のガソリン機関及び乗用車及び商用車両のディーゼル機関における観察から、硫酸塩の形成は實際上抑制されないことがわかった。これは、比較的高い温度でも三酸

## \* 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排気ガス中に固体の形で存在しかつ燃料の燃焼の際安定な硫酸塩を形成しかつ燃料中で溶解可能な 1 つ又は複数の金属化合物を含む少なくとも 1 つの添加剤を燃料に添加する、燃料で作動せしめられる自動車の内燃機関の排気ガス中の  $\text{SO}_2$  又は  $\text{SO}_3$  を中和する方法に関する。

【0002】 内燃機関の排気ガスは、常に  $\text{SO}_2$  又は  $\text{SO}_3$  の形で硫黄を含んでいる。それにより望ましくない硫酸の排気ガスが形成される可能性がある。更にこれらの硫黄化合物は、ガソリン機関及びディーゼル機関の触媒による排気ガス浄化の際有害に作用する。従って排気ガスからのこれらの硫黄酸化物の除去が望ましい。

【0003】 内燃機関特に希薄混合気機関及びガソリン機関における窒素酸化物の除去のため可能な代案とみなされていわれる  $\text{NO}_x$  貯蔵触媒に関連して、特別な問題が生じる。即ち  $\text{NO}_x$  貯蔵触媒は、大体において酸化アルミニウムに混合されるバリウム化合物又はストロンチウム化合物から成っている。しかしこの触媒及び使用される  $\text{NO}_x$  用貯蔵材料の動作態様から、排気ガス中の硫黄に伴う問題が認められる。これは次の考察からわかる。

【0004】  $\lambda$  値は、周知のように内燃機関の燃焼空間へ導入される空気又は酸素の量と完全燃焼のため理論的に必要な空気又は酸素の量との比の尺度である。内燃機関では、 $\lambda$  値は全酸素量とシリンダ内で空気-燃料混合気の完全燃焼に必要な酸素量との比を示す。三元触媒により排気ガスを浄化される内燃機関は、最適な排気ガス浄化を可能にするため、1 の  $\lambda$  値で、また  $\text{NO}_x$  貯蔵触媒はを使用する場合 1 より大きい  $\lambda$  又は 1 に等しい  $\lambda$  値で作動せしめられねばならない。しかし大きい空気/燃料比即ち酸化性雰囲気 ( $\lambda \geq 1$ ) では、 $\text{NO}_x$  貯蔵触媒中で 2 つの反応が互いに競合する。

1. 窒素酸化物  $\text{NO}_x$  は所望の吸収反応で炭酸バリウムと反応して硝酸バリウムになる。

## 【0006】

【従来の技術】 火力発電所及びごみ燃焼設備における燃焼の際、炭酸アルカリ及び炭酸アルカリ土類、酸化アルカリ土類のような硫黄結合物質を供給することは公知である (ドイツ連邦共和国の特許第 3306795 号明細書、特許出願公開第 3234315 号明細書、特許第 3840212 号明細書)。更に二酸化硫黄及び三酸化硫



黄の放出を減少するため、このような燃焼の際有機酸の金属塩を供給することも公知である（特開昭50-117805号及び特開昭54-81536号公報）。しかしこれらの手段は内燃機関に転用されない。

【0007】

【発明の解決しようとする課題】本発明の課題は、内燃機関の排気ガスの確実な脱硫を可能にする、最初にあげた種類の方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するため本発明によれば、無機化合物及び有機金属化合物から成る群から成る1つ又は複数の金属化合物を含む添加剤を使用し、酸化性雰囲気中で燃料の燃焼を行う。

【0009】本発明によれば、二酸化硫黄及び三酸化硫黄は燃焼の際生じる安定な硫酸塩の形で結合され、これらの硫酸塩は固体粒子の形で排気ガスと共に内燃機関から排出される。その際金属硫酸塩粒子は、排気系例えば消音器に沈積するか又は排気管から吹出される。こうして排気ガスの確実な脱硫が行われる。それにより特に $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒が作用を失うのを防止される。

【0010】燃料中で溶解可能な金属化合物は、なるべく無機又は有機金属化合物例えば無機又は有機酸の塩及び無機又は有機金属酸化合物である。

【0011】安定な硫酸塩が形成される条件は、特にMg, Ca, Sr, Mo, Cd, Pbのような二価金属、及びV, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu及びZnのような二価遷移金属の化合物によって満たされる。これらの金属化合物は燃料の燃焼の際一般に熱分解され、その際金属酸化物が形成され、これらの金属酸化物が再び $\text{SO}_2$ 又は $\text{SO}_3$ と反応して、安定な硫酸塩になる。

【0012】本発明による方法の発展では、生じる硫酸塩が粒子フィルタ中で捕捉される。これには特に容易に変換可能なフィルタカートリッジの形の粒子フィルタが適している。粒子フィルタ又はフィルタカートリッジは\*

\*排気系例えば自動車では最終消音器にもうけられ、そこでは粒子フィルタに容易に到達可能であり、従って容易に組込み又は交換可能である。

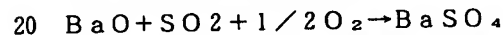
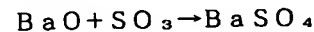
【0013】本発明による添加剤は、乗用車及び商用車両のガソリン機関又はディーゼル機関に使用するのに特によく適している。

【0014】本発明の実施例を以下に説明する。

【0015】

【実施例】好ましい添加剤はバリウムの塩又は錯化合物である。バリウムはほぼ定量的に反応して硫酸バリウムになり、存在する硫黄が硫酸バリウム粒子の形で沈殿するようにする。

【0016】酸化性雰囲気（ $\lambda \geq 1$ ）では、燃料中に溶解可能なバリウム化合物から酸化バリウムが形成される。同時に燃料に含まれる硫黄が酸化されて、二酸化硫黄又は三酸化硫黄になる。燃焼中に酸化バリウムが二酸化硫黄又は三酸化硫黄と反応して、安定な硫酸バリウムとなる。



【0017】硫酸バリウムは粒子の形で内燃機関から吹出されて、排気ガスへ達する。硫酸バリウムは排気装置内で沈積するか、吹出される。排気系例えば自動車の最終消音器へ粒子フィルタが設けられていると、硫酸バリウムを適切に捕捉することもできる。

【0018】上述した反応は、安定な硫酸塩を形成するすべての2価金属に通用する。燃料例えばガソリン燃料又はディーゼル燃料に溶解可能なすべての金属は、なるべく無機又は有機金属錯化合物の形で、特に有機金属錯塩の形で、二酸化硫黄又は三酸化硫黄の中和に適している。これは例えばBa, Mg, Ca, Sr, Mo, Cd, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu及びZnに、無機又は有機酸の塩の形で当てはまる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

F01N 3/28

識別記号

301

F I

テマコード\* (参考)

(72) 発明者 エーベルハルド・ヒルシュ  
ドイツ連邦共和国マウルブロン・クニツト  
リングル・シュタイゲ14

(72) 発明者 カルルーハイッツ・テーマン  
ドイツ連邦共和国コルプ・アイヒェンドル  
フヴェーク1